

PAT-NO: JP405159362A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05159362 A
TITLE: PHASE TRANSITION TYPE OPTICAL RECORDING MEDIUM
PUBN-DATE: June 25, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
URUSHIYA, TANIO	
KANAMORI, MASASHI	
IDENO, YUTAKA	
SATO, YOSHIKAZU	
OZAWA, KENJI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI ELECTRIC CO LTD	N/A

APPL-NO: JP03326192
APPL-DATE: December 10, 1991

INT-CL (IPC): G11B007/24

US-CL-CURRENT: 369/275.5

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the reliability of the phase shift type optical recording medium by improving the material to be used for protective layers.

CONSTITUTION: This recording medium has the protective layers 2, 4 consisting of a compsn. composed of ZnO and SiO₂ on both sides of a recording layer 3 which is reversibly changed in phase by irradiation with a laser. The ZnO has a high reflective index and the addition of the SiO₂ retards the crystallization of the ZnO. The thermal stability of the protective layers 2, 4 is, therefore, high and the

laser power for recording and erasing of the phase shift type optical recording medium is small.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1993-237552

DERWENT-WEEK: 199330

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Phase change type optical recording medium includes recording layer allowing reverse phase change by laser irradiation and protective layer contg. zinc and tin oxide(s)

INVENTOR: IDENO Y; KANAMORI M ; OZAWA K ; SATO Y ; URUSHIYA T

PATENT-ASSIGNEE: FUJI ELECTRIC MFG CO LTD[FJIE]

PRIORITY-DATA: 1991JP-326192 (December 10, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 05159362 A	June 25, 1993	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05159362A	N/A	1991JP-326192	December 10, 1991

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	G11B7/254 20060101
CIPS	G11B7/24 20060101
CIPS	G11B7/257 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05159362 A

BASIC-ABSTRACT:

The phase change type optical recording medium includes (a) a recording layer allowing reverse phase change by laser light irradiation; and (b) a protective layer formed on at least one side of the recording layer. The protective layer comprises a Zn oxide and an Si oxide or comprises the Zn oxide and the Si oxide only. The mol ratio of the Zn oxide to the Si oxide is 8:2-4:6.

USE/ADVANTAGE - The phase change type optical recording medium is used in recording information. The Zn oxide has high refractive index. The Si oxide has high thermal stability. The result provides the protective layer with appropriate refractive index and the thermal stability level, improving the reliability of the recording medium. A mol ratio of the Zn oxide to the Si oxide of 8:2-4:6 improves the reliability of the recording medium.

CHosen-DRAWING: Dwg.1/5

TITLE-TERMS: PHASE CHANGE TYPE OPTICAL RECORD MEDIUM
LAYER ALLOW REVERSE LASER IRRADIATE
PROTECT CONTAIN ZINC TIN OXIDE

DERWENT-CLASS: G06 L03 T03 W04

CPI-CODES: G06-A08; G06-C06; G06-D07; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01C5;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1520U ; 1694U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1993-105787

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1993-182541

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-159362

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl.⁵

G 11 B 7/24

識別記号

5 3 6

序内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平3-326192

(22)出願日

平成3年(1991)12月10日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 漆谷 多二男

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 金森 正志

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 出野 裕

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 山田 稔

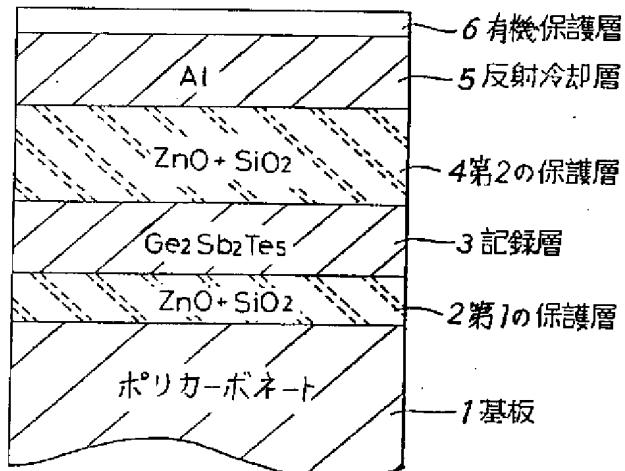
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 相変化型光記録媒体

(57)【要約】

【目的】 保護層に使用する材料を改良することによって、相変化型光記録媒体の信頼性を向上させること。

【構成】 レーザ光の照射によって可逆的に相変化する記録層3の両側には、ZnOとSiO₂との組成物からなる保護層2、4を有する。ここで、ZnOは高い屈折率を有し、SiO₂の添加はZnOの結晶化を妨げる。このため、保護層2、4の熱的安定性が高く、しかも相変化型光記録媒体の記録および消去に必要なレーザパワーが小さい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザ光の照射によって可逆的に相変化する記録層と、この記録層の少なくとも片側に形成された保護層とを有する相変化型光記録媒体であって、前記保護層はZn酸化物とSi酸化物とを主成分とする組成物からなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項2】 請求項1において、前記組成物は、Zn酸化物とSi酸化物のみで構成されていることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、前記組成物におけるZn酸化物とSi酸化物とのモル比が8:2から4:6までの範囲にあることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は相変化型光記録媒体に関し、特に、その保護層の組成に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、相変化型光記録媒体においては、レーザ光を光記録媒体の記録層に集光して、そのパルス出力やパルス幅に対応する温度にまで加熱し、その照射部の記録層を結晶状態と非結晶状態との間で可逆的に移行、または相変化させることによって、情報の記録と消去を行う。そして、情報を再生するときには、これらの相状態における反射率の相違、例えば、結晶状態（消去状態）の反射率が非結晶状態の反射率に比して高いことをを利用して、情報の再生を行う。

【0003】 このような相変化型光記録媒体は、例えば、図5に示すように、図示を省略した多くのトラッキング溝を設けたポリカーボネート基板1と、その表面上のZnOなどの第1の保護層2と、その表面上の記録用材料すなわちGe₂ Sb₂ Te₅などの記録層3と、その表面上のZnOなどの第2の保護層4と、その表面上のA₁などの反射冷却層5と、その表面上の紫外線硬化樹脂などの有機保護層6とからなる積層構造を有する。ここで、レーザ光はポリカーボネート基板1の側から照射される。そして、初期状態においては記録層3を結晶状態としておき、情報記録時には、これにレーザ光を照射して、照射部を溶融した後、急冷却して非結晶状態のスポットを形成する。消去時には、この非結晶状態のスポットをレーザ光によりアニールして結晶状態へ戻す。また、再生時には記録スポットの非結晶状態に変化を与えない強度のレーザ光を照射し、結晶状態または非結晶状態のスポットからのレーザ光の反射光を光検出素子により検出して情報の再生を行う。

【0004】 ここで、記録層3の両側に第1および第2の保護層2、4を設けている主な理由は、まず、レーザ光の照射によって、記録層3が直接に加熱されて、損傷することを防止するためであり、また、記録層3が酸化および加熱により飛散することを防止するためである。

さらに、第2の保護層4は、レーザ光を効率よく記録層3に吸収させて、記録層3の反射率の変化を大きくするエンハンス効果も発揮して、相変化型光記録媒体としての感度を向上させる機能も有する。

【0005】 このような構成の相変化型光記録媒体において、第1および第2の保護層2、4に用いたZnOは、その屈折率が高く、ポリカーボネート基板1と記録層3の屈折率の中間にあらため、入射されたレーザ光をほぼ無反射条件にできる。従って、相変化型光記録媒体の感度がよく、低パワーのレーザ光で記録、消去ができるので、相変化型光記録媒体が受ける熱的なストレスが小さい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の相変化型光記録媒体の第1および第2の保護層2、4に用いたZnOは、結晶化しやすい性質があるため、記録や消去の繰り返しの度にレーザ光が照射されて、加熱されると、結晶化して体積変化や応力を発生しやすい。すなわち、熱的安定性が低いため、第1および第2の保護層2、4に剥離または表面の凹凸が生じるなど、相変化型光記録媒体の信頼性が低いという問題点がある。

【0007】 さらに、第1および第2の保護層2、4には、ZnOの他に、酸化物(Ta₂O₅、TiO₂、SiO₂、Al₂O₃)、窒化物(A₁N、Si₃N₄)、カルコゲン化物(ZnS)なども用いることができるが、いずれの材料も、屈折率および熱的安定性のいずれの特性をも満足する材料ではないため、相変化型光記録媒体の信頼性を向上させるのに障害となっている。

【0008】 以上の問題点に鑑みて、本発明の課題は、屈折率および熱的安定性を改良した材料を保護層に用いて、信頼性の高い相変化型光記録媒体を実現することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために、本発明の相変化型光記録媒体において講じた手段は、レーザ光の照射によって可逆的に相変化する記録層と、この記録層の少なくとも片側に形成された保護層とを設け、保護層には、Zn酸化物とSi酸化物とを主成分とする組成物、または、Zn酸化物とSi酸化物のみで構成されている組成物を用いることである。

【0010】 本発明において、相変化型光記録媒体の信頼性を最も効果的に向上させるために、保護層を構成する組成物におけるZn酸化物とSi酸化物とのモル比を、8:2から4:6までの範囲とすることが好ましい。

【0011】

【作用】 本発明に係る相変化型光記録媒体においては、保護層を構成する組成物の構成成分のうち、Zn酸化物は高い屈折率を有するのに対して、Si酸化物は高い熱

的安定性を有する。従って、これらの酸化物を主成分とする組成物、または、これらの酸化物のみから構成された組成物は、屈折率が比較的高く、また、熱的安定性も比較的高い。それ故、この組成物を相変化型光記録媒体の保護層に用いると、入射されたレーザ光をほぼ無反射条件にできるため、相変化型光記録媒体の感度がよく、記録、消去に必要なレーザパワーが低い。すなわち、記録時および消去時のいずれにも、相変化型光記録媒体が受ける熱的ストレスが小さい。ここで、Si酸化物の屈折率はZn酸化物の屈折率に比較して低いので、この組成物の屈折率は、Zn酸化物の単一組成の屈折率に比較すれば低いが、相変化型光記録媒体の記録、消去に必要なレーザパワーを大きく増大させるものではなく、その影響よりも、Si酸化物を配合することによって、熱的安定性が向上することの方が、相変化型光記録媒体の信頼性を向上させるのに効果的である。このように、相変化型光記録媒体の信頼性を規定する要素のうち、保護層の屈折率および熱的安定性のいずれをも最適化しているため、相変化型光記録媒体の信頼性を向上することができる。

【0012】

【実施例】以下、添付図面に基づき、本発明の実施例に係る相変化型光記録媒体について説明する。

【0013】図1は、本例の相変化型光記録媒体の構造を模式的に示す断面図である。ここで、従来の相変化型光記録媒体と同じ機能を有する部分には、同符号を付してある。

【0014】この相変化型光記録媒体は1.6μmピッチのトラッキング溝（図示せず）が形成された3.5インチのポリカーボネート基板1と、この表面上にスパッタ形成された厚さが125nmのZnOとSiO₂との組成物からなる第1の保護層2と、この表面上にスパッタ形成された厚さが20nmのGe₂Sb₂Te₅たる記録層3と、この表面上にスパッタ形成された厚さが1

4

0nmのZnOとSiO₂との組成物からなる第2の保護層4と、この表面上に形成された厚さが100nmのアルミニウム合金たる反射冷却層5と、この表面上に形成された厚さが10μmの紫外線硬化樹脂の有機保護層6とを有し、これらが順次積層された構造である。

【0015】本例の相変化型光記録媒体が従来と異なる点は、第1および第2の保護層2、4の材料組成にある。すなわち、本例の相変化型光記録媒体においては、第1および第2の保護層2、4をZnOとSiO₂の組成物より構成してある。ここで、第1および第2の保護層2、4は、RFマグネットロンスパッタ装置を用いて、ZnOとSiO₂を混合焼結したターゲットからスパッタ成膜したものである。

【0016】なお、第1および第2の保護層2、4の組成は、ターゲットのZnOとSiO₂との混合比を変えることにより任意に設定することが可能である。ここで、スパッタガスはArとO₂の混合ガスを用いた。

【0017】以下に、第1および第2の保護層2、4に用いた組成物のZnOとSiO₂との組成比を変えて、その熱的安定性、屈折率、記録および消去に必要なレーザパワー、および記録と消去の繰り返し可能回数を評価した結果を順次説明していく。

【0018】〔組成物の組成と熱的安定性との関係〕まず、ZnOとSiO₂との組成比を変えて各組成物を形成し、それを記録層の構成材料であるGe₂Sb₂Te₅の融点より高い温度である700°Cに加熱した後、冷却し、X線回折装置を用いて、加熱後の結晶構造を調査した結果を表1に示す。ちなみに、加熱処理前はZnOの組成比が100モル%以外、つまりZnOの単一組成以外は全ての組成比において結晶ピークは認められず非結晶であったことが確認されている。

【0019】

【表1】

ZnO : SiO ₂ (mol%)	X線回折結果
100 : 0	六方晶
90 : 10	六方晶
80 : 20	非結晶
60 : 40	非結晶
20 : 80	非結晶
0 : 100	非結晶

【0020】このように、ZnOの組成比が90モル%以上の場合には、加熱後の組成物にZnOの六方晶構造が認められ、700℃の加熱により非結晶状態から結晶状態へ移行、すなわち結晶化したことが確認された。実際に、これらの層をSEMを用いて観察してみると、結晶化した層の表面は、凹凸が生じていたがそれ以外の層の表面は平滑なままであった。従って、ZnOの組成比が90モル%以上の場合には、結晶化による体積変化や応力が発生しやすいと想定される。一方、ZnOの組成比が80モル%以下の場合には、700℃に加熱した後も結晶ピークは認められない。これより、SiO₂は、ZnOに混合することで加熱によるZnOの結晶化を妨げ、組成物の熱的安定性を増す効果があることがわかる。よって、ZnOの組成比が80モル%以下の組成物を相変化型光記録媒体の保護層として用いた場合には、レーザ光の照射によって熱的ストレスを受けても、熱的变化が生じ難いため、記録、消去の繰り返しに対して安定であると考えられる。

【0021】〔組成物の組成と屈折率との関係〕図2には、ZnOとSiO₂の組成比と波長830nmにおける屈折率との関係を示す。これよりZnOの組成比が100モル%から0モル%まで減少するにつれて、屈折率も2.0から1.5へとほぼ直線的に低下し、SiO₂の添加は屈折率の低下をもたらすことがわかる。ここで、第1の保護層2においては、その屈折率がポリカーボネート基板1と記録層3の中間に近ければ、入射されたレーザ光をほぼ無反射条件にでき、相変化型光記録媒

* 体としての感度が高い。従って、図2に示す屈折率の範囲では、その値が大きいほど好ましい。

【0022】〔組成物の組成と、記録および消去に必要なレーザパワーとの関係〕図3には、ZnOとSiO₂との組成物を保護層2、4に用いた相変化型光記録媒体におけるZnOとSiO₂の組成比と、記録および消去に必要なレーザパワーとの関係を示してある。ここで、記録および消去に必要なレーザパワーは、相変化型光記録媒体を9.0m/sで回転させ、波長830nmのレーザ光で記録、消去を行って測定したものであり、実線(a)が記録に必要なレーザパワーを示し、実線(b)が消去に必要なレーザパワーを示す。この図において、記録および消去に要するいずれのレーザパワーも、ZnOの組成比が減少するほど増大しており、例えばZnOの組成比が80モル%以上の場合には、記録に要するレーザパワーが16mWであるのに対し、20モル%の場合には、それが20mWである。同様に、消去に要するレーザパワーは、ZnOの組成比が90%以上の場合には8mWであるのに対し、20モル%以下の場合には12mWである。

【0023】これは、先の評価で確認された通り、ZnOの組成比が減少することによって、屈折率が低くなることで、相変化型光記録媒体の感度が低下したためである。但し、SiO₂の添加は、記録および消去に必要なレーザパワーを増大させる傾向はあるが、その影響は、屈折率を低下させる影響に比較して小さい。

【0024】〔組成物の組成と、記録および消去の繰り

返し可能回数との関係】図4には、ZnOとSiO₂の組成比と、それを保護層2、4に用いた相変化型光記録媒体の記録、消去の繰り返し可能回数との関係を示してある。ここで、相変化型光記録媒体に対してレーザ光を繰り返し照射して、記録、消去を繰り返すと共に、再生毎のCN比（搬送波対雜音比）と、CN比の変化率である消去比とを測定し、CN比、もしくは消去比が3dB低下した時の回数を繰り返し可能回数とした。その結果、ZnOの組成比が100モル%の場合には、屈折率が高いので、記録および消去に必要なレーザパワーは小さいにもかかわらず、繰り返し可能回数は10⁴サイクルであり、相変化型光記録媒体としての信頼性が低い。また、SiO₂の組成比が100モル%の場合には、熱的安定性が高いにもかかわらず、記録および消去に必要なレーザパワーが大きいため、繰り返し可能回数は10³サイクルであり、相変化型光記録媒体としての信頼性が低い。これに対して、ZnOとSiO₂の組成物を保護膜に用いた場合には、相変化型光記録媒体の繰り返し可能回数が向上しており、特にZnOの組成比が80モル%から40モル%の組成物を保護層に用いた場合には、繰り返し可能回数が10⁶サイクルに達することができた。

【0025】以上のことから、保護層がZnOとSiO₂の組成物からなる場合には、屈折率が比較的大きく、記録および消去に必要なレーザパワーが小さくて済むため、熱的な負担が少なく、また、熱的安定性も比較的高いため、記録、消去の繰り返しによる熱的ストレスを受けても、体積変化や応力を生じ難く、保護層に剥離や表面の凹凸などが発生し難い。従って、記録、消去の繰り返し可能回数が向上し、相変化型光記録媒体としての信頼性が向上する。特に、ZnOとSiO₂のモル比が8:2から4:6までの組成である保護層を用いた場合は、熱的安定性と屈折率とを最適化することができ、記録、消去の繰り返し可能回数を10⁶サイクル以上とすることが可能となる。

【0026】なお、本例においては、ZnOとSiO₂のみからなる組成物を使用したが、不可避成分が共存する場合であってもよく、また、ZnおよびSiがZn

O、SiO₂とは別の酸化状態、例えば過酸化物等として共存していてもよいものである。さらに、第3の成分を添加した場合であっても、ZnOとSiO₂が主成分であれば、その効果が發揮されると思定できる。

【0027】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に係る相変化型光記録媒体においては、その保護層にZn酸化物とSi酸化物とを主成分とする組成物、またはZn酸化物とSi酸化物のみからなる組成物を用いることに特徴を有している。従って、本発明によれば、Zn酸化物は高い屈折率を有する一方、Si酸化物は高い熱的安定性を有しているため、保護層の屈折率および熱的安定性を適正なレベルとすることによって、相変化型光記録媒体の信頼性を向上させることができるという効果を奏する。

【0028】特に、Zn酸化物とSi酸化物との組成をモル比で8:2から4:6までの範囲とした場合には、信頼性を向上させる効果が顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る相変化型光記録媒体の構造を模式的に示す断面図である。

【図2】組成物のZnOの組成比と、その屈折率との関係を示すグラフ図である。

【図3】組成物のZnOの組成比と、記録に必要なレーザパワーおよび消去に必要なレーザパワーとの関係を示すグラフ図である。

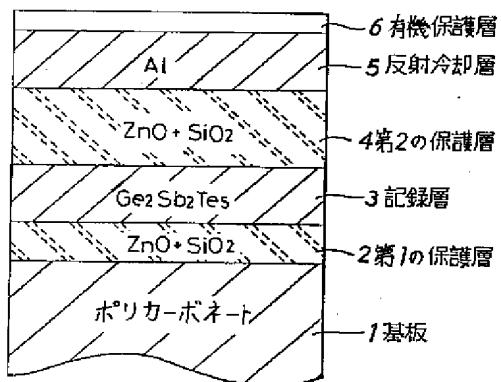
【図4】組成物のZnOの組成比と、その相変化型光記録媒体の記録、消去の繰り返し可能回数との関係を示すグラフ図である。

【図5】従来の相変化型光記録媒体の構造を模式的に示す断面図である。

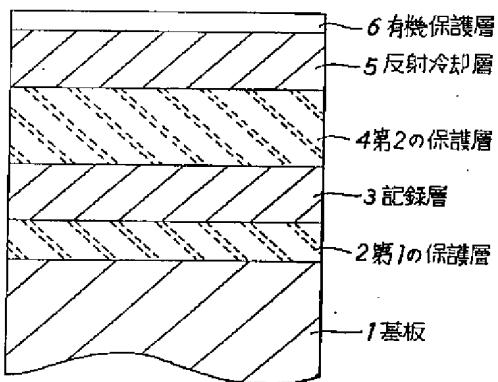
【符号の説明】

- 1 ··· ポリカーボネート基板
- 2 ··· 第1の保護層
- 3 ··· 記録層
- 4 ··· 第2の保護層
- 5 ··· 反射冷却層
- 6 ··· 有機保護層

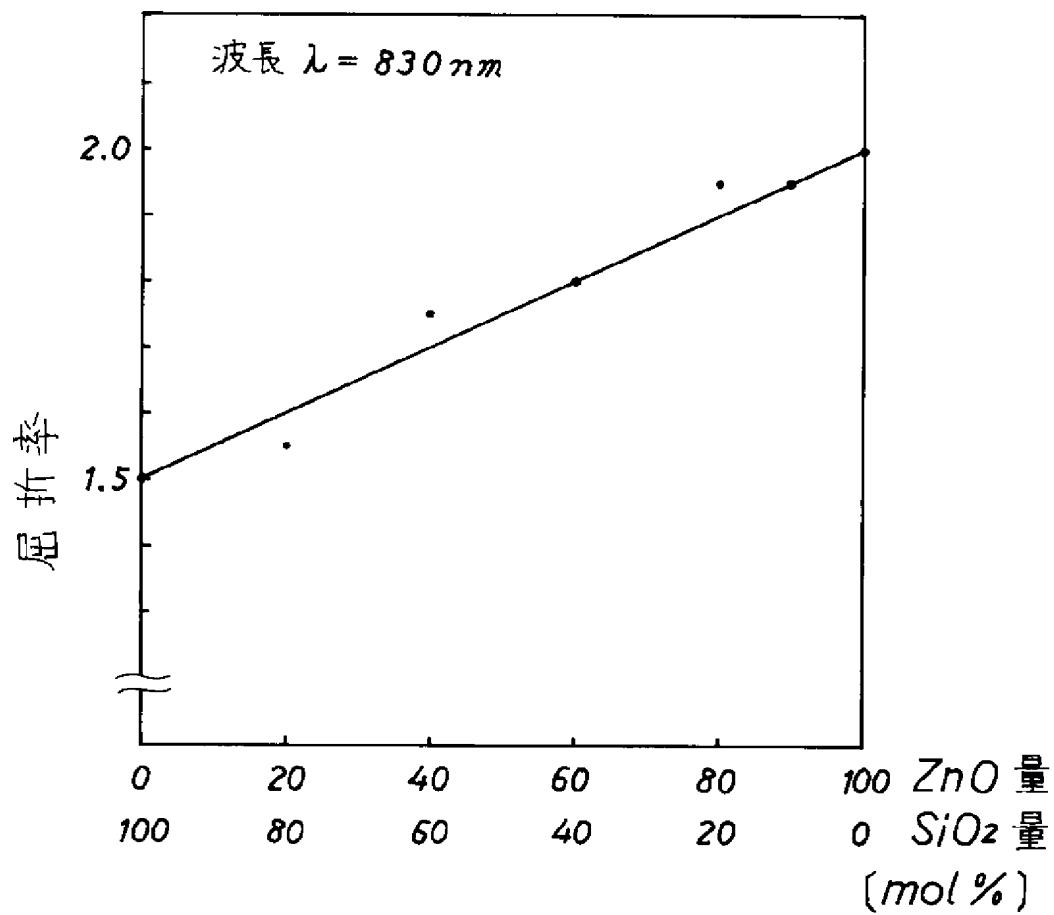
【図1】



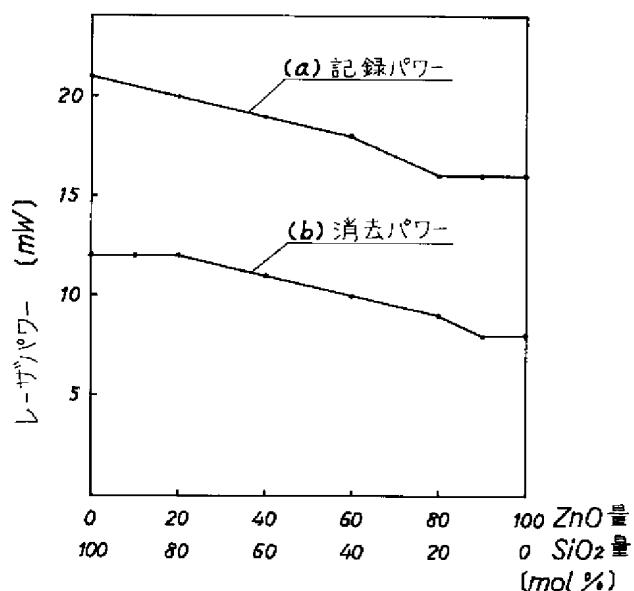
【図5】



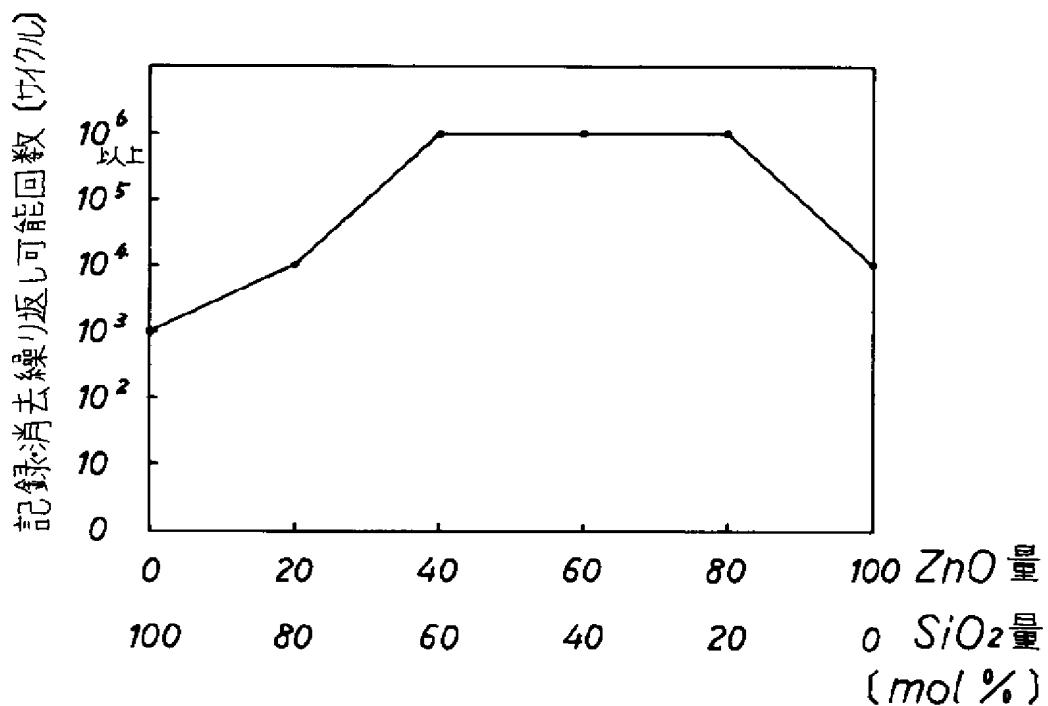
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 嘉一
 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
 富士電機株式会社内

(72)発明者 小沢 賢治
 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
 富士電機株式会社内